

PAT-NO: JP361183868A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 61183868 A

TITLE: PASTE TYPE POSITIVE ELECTRODE FOR ALKALINE
STORAGE BATTERY

PUBN-DATE: August 16, 1986

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

URAMOTO, HIROSHI

OSHITANI, MASAHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

YUASA BATTERY CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP60024233

APPL-DATE: February 8, 1985

INT-CL (IPC): H01M004/52

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve an active material utilization rate by mixing CoO powder with the active material powder in a eutectic state of a fixed amount of nickel hydroxide, cobalt hydroxide and cadmium hydroxide.

CONSTITUTION: A water solution consisting of 92mol% of nickel sulphate, 5mol% of cobalt sulphate and 3mol% of cadmium sulphate is dropped into a 30wt% of caustic potash water solution for being changed into hydroxide followed by being washed and dried to be made into an active material. Next, 10wt% of CoO powder and 90wt% of said active material in a eutectic state are crashed and mixed and then water and carboxymethylcellulose are added for being

made into a
pasty state. Said paste is filled into a prescribed nickel fiber
sintered body
for being made into a positive electrode 0.7mm thick by drying and
thickness
regulation. Accordingly, the active material utilization rate of the
positive
electrode can be improved.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-183868

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)8月16日

H 01 M 4/52

2117-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 アルカリ蓄電池用ペースト式正極板

⑯ 特 願 昭60-24233

⑰ 出 願 昭60(1985)2月8日

⑱ 発 明 者 浦 本 弘 高槻市城西町6番6号 湯浅電池株式会社内
⑲ 発 明 者 押 谷 政 彦 高槻市城西町6番6号 湯浅電池株式会社内
⑳ 出 願 人 湯浅電池株式会社 高槻市城西町6番6号

明 細 書

1. 発明の名称

アルカリ蓄電池用ペースト式正極板

2. 特許請求の範囲

水酸化ニッケル85～95モル%、水酸化コバルト3～8モル%、及び水酸化カドミウム2～7モル%の共晶状態にある活物質粉末に000粉末5～50wt%を混合することを特徴とするアルカリ蓄電池用ペースト式正極板。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、アルカリ蓄電池用正極板、特にペースト式ニッケル正極板に関するものである。

従来技術とその問題点

従来アルカリ蓄電池用ニッケル正極板としては、ニッケル粉末を穿孔銅板あるいはニッケルネット等に焼結させた基板に活物質を含有させたものがある。このものは、ニッケル粉末粒子間の結合が弱く、高多孔度の基板で

は脱落を生じるために、実用上基板の多孔度は80%程度が限界である。又、穿孔銅板、ニッケルネット等の芯金を必要とするために活物質の充填密度が小さい。焼結されたニッケル粉末の細孔は、10μm以下と小さいために、活物質の充填方法は、煩雑な工程を数サイクルも繰り返す溶液含浸法に限定されている。

これらの欠点を改良する試みとして、例えば芯金を持たない耐アルカリ性金属繊維焼結体、あるいはポリプロピレン不織布等の繊維や、炭素繊維不織布等に耐アルカリ性金属をコーティングし、直接水酸化ニッケル活物質粉末を水及び0.1M等でペースト状として充填するペースト式充填方法が行なわれている。

金属繊維は切削加工法あるいは、金属粉末を液体でペースト化し繊維状に押し出し、乾燥後焼結加工する方法等により安価に製造される。この繊維をエアレート方法やその他の方法によつて均一分布させた後、約1000

て前後の高温還元雰囲気下で焼結して、多孔体基板が得られる。この多孔体基板は繊維量、焼結温度、時間等をコントロールすることにより、多孔度 85～98% 程度の実用強度を有するものが得られる。

従来これらの多孔体基板に水酸化ニッケル活物質を充填した場合、焼結式極板に比べ著しく活物質利用率が悪く、しかも充放電に伴う極板膨張が大きいため、活物質の脱落、集電体と活物質粒子の接触不良が発生する等の欠点を有している。

発明の目的

本発明はペースト式正極板の活物質利用率の向上、ならびに極板膨張の減少による、高性能でかつ生産性の高いアルカリ蓄電池用ペースト式正極板を提供することを目的とする。

発明の構成

本発明は上記目的を達成するべく、正極活物質であるところの水酸化ニッケル 85～95モル%、水酸化コバルト 3～8モル%及び水

酸化ニッケル繊維焼結体に充填し、乾燥、厚味調節等により、厚味 0.7 mm の正極板とする。

上記の如く作成した正極板を、カドミウム食極板を対極として、比重 1.20 の苛性カリウム溶液中において、周囲温度 5℃、充電電流 0.30A で 5 時間充電後、放電電流 1.0A で 0V vs. Hg/HgO まで放電する操作を 5～繰返した。この時の極板厚味増加率を測定し、比較した。

第 1 図は、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が 95モル%の場合における活物質組成と過充電における極板厚味増加率の関係を示したものである。

第 2 図は $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が 90モル%の場合における同上の関係を示したものである。

第 3 図は $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が 85モル%の場合における同上の関係を示したものである。図に示す如く、本発明に用いる共晶状態の活物質では、極板の膨張が抑えられる。これにおいて、コバルト、カドミウム等は、直接放電に寄与するものでないので、でき得るかぎり少量で

酸化カドミウム 2～7モル%の共晶状態にある活物質粉末に 000 粉末 5～30wt% を混合するアルカリ蓄電池用ペースト式極板である。

実施例

以下本発明の一実施例について詳述する。

硫酸ニッケル 92モル%、硫酸コバルト 5モル%、硫酸カドミウム 3モル% からなる水溶液を 30wt% の苛性カリウム水溶液中に滴下して、水酸化物に変化せしめる。しかる後、水洗、温風乾燥して活物質とする。

一方、000 粉末は上記と同様硫酸コバルト水溶液と苛性アルカリ水溶液とを反応させて、水洗、乾燥させて水酸化コバルトに変化させた後、このものを高温加熱分解させて得る。この際、不活性な O_2O_4 の生成を極力生じないことが必要である。この 000 粉末 10wt% と上記の共晶状態にある活物質 90wt% とを粉砕混合した後、水およびカルボキシメチルセルロース等を加えてペースト状とする。このペーストを多孔度 95%、厚味 1.5 mm のニッ

あることが望ましい。

このことより、水酸化ニッケルに対して、水酸化コバルト 3～8モル%、水酸化カドミウム 2～7モル%の範囲が適切である。

固溶体化していない遊離の 000 粉末の混合は、活物質利用率の向上を目的とするものである。第 4 図は、000 粉末の混合による活物質利用率との関係を示したものである。遊離の 000 粉末の混合率が 7% 付近から著しく利用率が向上することが認められる。000 粉末も直接反応に寄与するものでないので、少量であることが望ましく、実用上 5～30wt% 範囲に固定される。

上述の水酸化ニッケル、水酸化カドミウム、水酸化コバルトの適切な範囲の共晶状態の活物質に適切な量の遊離 000 粉末を混合することにより、極板の膨張が無い、高利用率の正極板を得る。

この理由は、水酸化ニッケルにコバルト、カドミウムが共晶状態で添加されると、低密

度のオキシ水酸化ニッケルである γ -NiOOHの生成が防止されるため、極板の膨張がなくなるものと考えられる。

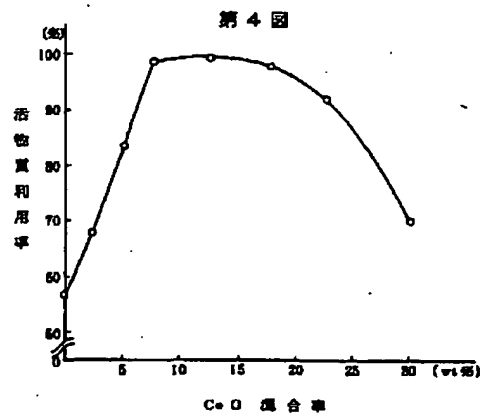
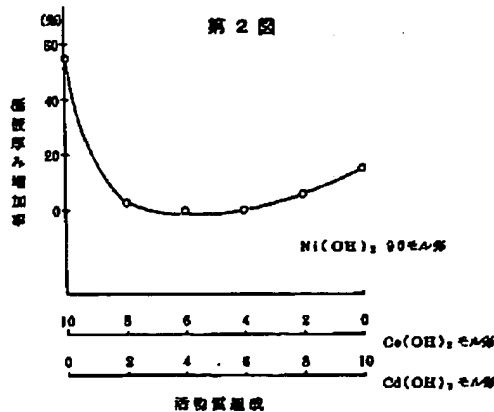
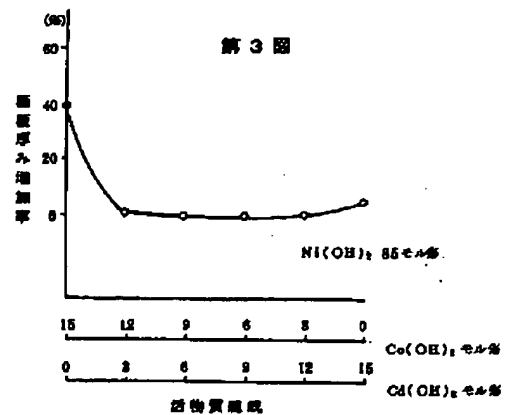
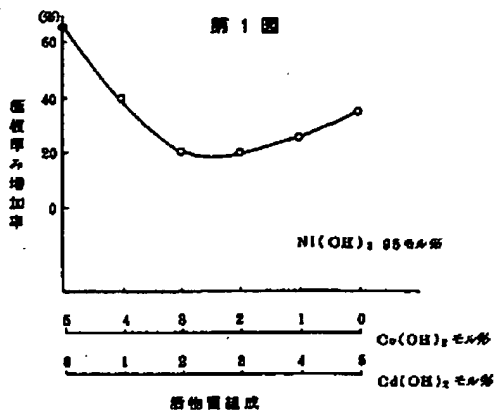
一方遊離状態で混合された CoO は、極板がアルカリ溶液中で約10時間以上浸漬放置された場合、溶解し HOoO_2^- を介して $\text{Co}(\text{OH})_2$ が活物質表面上にコーティングする。放置後の充電により、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ は高電導性の CoOOH に変化し、活物質の隅々まで電導性を与えるためと考えられる。

発明の効果

上述した如く、本発明によるアルカリ蓄電池用ペースト式正極板は、活物質利用率が向上し、且つ極板膨張の減少によつて高性能で生産性の高い極板となり、その工業的価値は極めて大である。

4. 図面の簡単な説明

第1図・第2図・第3図は活物質組成と極板の膨張の関係を示した図であり、第4図は CoO の混合量と活物質利用率の関係を示したもので



ある。

出願人 湯浅電池株式会社